

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

**As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problems Mailbox.**

METHOD FOR PRODUCING GAS BARRIER FILM AND DEVICE THEREFOR

Patent Number: JP6330318
Publication date: 1994-11-29
Inventor(s): MATSUDA NAGANARI; others: 05
Applicant(s): TOYOBO CO LTD
Requested Patent: ☐ JP6330318
Application Number: JP19930118721 19930520
Priority Number(s):
IPC Classification: C23C14/54; C23C16/54
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PURPOSE: To monitor the thickness of even a gas barrier film using a colorless and transparent thin film, a multiple-oxide thin film, etc., and hence to impart a uniform characteristic in the longitudinal direction by measuring the characteristic X ray intensity of the element constituting a thin film released after an atom forming an inorg. thin film is excited.

CONSTITUTION: The vapor-deposition source material 10 in a crucible 6 is irradiated with an electron beam from an electron gun 5, the material 10 is deposited on a plastic substrate 4 delivered from a rewinding roll 1 to form an inorg. thin film 16 on the substrate 4, and a gas barrier film 15 is obtained. The inorg. film 16 of the gas barrier film 15 is irradiated with an exciting X ray 17 generated from its source 11 while limiting the diameter of the X ray with a collimator 14, and the intensity of the characteristic X ray 18 emitted at that time is measured by a detector 12. The data thus obtained are inputted to a personal computer, the difference from the command is fed back to the emission current, etc., of the electron gun 5, and the gas barrier film 15 is obtained.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

(11)特許出願公開番号

特開平6-330318

(43)公開日 平成6年(1994)11月29日

技術表示箇所

8520-4K

16/54

審査請求 未請求 請求項の数2 OL (全 7 頁)

(71)出願人 000003160

大阪府大阪市北区堂島浜2丁目2番8号

(72)発明者 松田 修成

滋賀県大津市堅田二丁目 1-1 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(72)発明者 伊関 清司

滋賀県大津市堅田二丁目 1-1 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(72)発明者 森原 芳治

滋賀県大津市堅田二丁目 1-1 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(74) 代理人 弁理士 高島 一

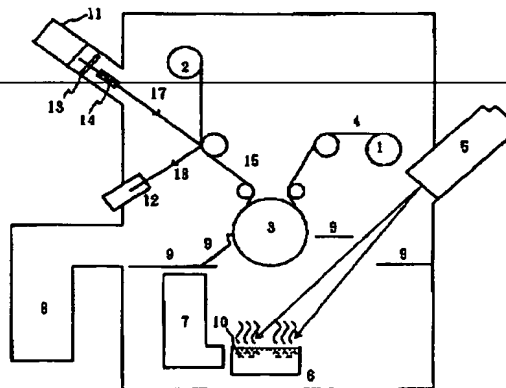
最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ガスバリアフィルムの製造方法及び製造装置

(57) 【要約】

【構成】 無機薄膜を形成する原子を励起状態とした後に放たれる当該薄膜組成の元素の特性X線の内、少なくとも一つの元素の特性X線強度を測定することにより当該薄膜の膜厚をモニターしながら、連続に走行するプラスチック基材上に無機薄膜を設けることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法。また、その製造装置。

【効果】 本発明のガスバリアフィルムの製造方法又は製造装置によれば、無色透明の薄膜及び複合酸化物薄膜等を用いたガスバリアフィルムに対しても膜厚がモニターでき、そのため長さ方向に均一な特性を有するガスバリアフィルムを作製することができる。



- | | | | |
|---|-----------|----|-----------|
| 1 | 巻き出しロール | 10 | 高容量材料 |
| 2 | 巻き取りロール | 11 | 励起用LED源 |
| 3 | チルロール | 12 | 特性X線検出器 |
| 4 | プラスチック基材 | 13 | シャッター |
| 5 | 電子銃 (EB銃) | 14 | コリメーター |
| 6 | るつぼ | 15 | ガスバリアフィルム |
| 7 | 二次電子トラップ | 17 | 励起用LED |
| 8 | 排気系 | 18 | 特性X線 |
| 9 | 防着板 | | |

【特許請求の範囲】

【請求項1】 無機薄膜を形成する原子を励起状態とした後に放たれる当該薄膜組成の元素の特性X線の内、少なくとも一つの元素の特性X線強度を測定することにより当該薄膜の膜厚をモニターしながら、連続に走行するプラスチック基材上に無機薄膜を設けることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法。

【請求項2】 連続に走行するプラスチック基材上に無機薄膜を設けるガスバリアフィルムの作製において、当該無機薄膜を形成する原子を励起状態とした後に放たれる薄膜組成の元素の特性X線の内、少なくとも一つの元素の特性X線強度を測定することにより当該薄膜の膜厚をモニターしうる設備を有してなるガスバリアフィルムの製造装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 食品、医薬品、電子部品等の気密性を要求される包装材料又は工業用のガス遮断材料として優れた特性を有するガスバリアフィルムの製造方法、及び製造装置に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 プラスチック基材と該基材上に設けられたガスバリア性を有する無機薄膜とで構成されるガスバリアフィルムは、真空蒸着法、スパッター法、CVD（化学気相堆積）法等の作製法で作られ、一般にロールコーター式装置を用いる。このとき作製されるガスバリア薄膜（無機薄膜）の膜厚をモニターする方法としては、可視光線を当該薄膜に照射し、その透過率又は反射率あるいは吸収率を求め、その値より膜厚を推定する方法が用いられている。従来、無機薄膜を用いたガスバリアフィルムとして最も一般的な酸化珪素（ SiO_2 ： $x=1.3\sim 1.8$ ）薄膜系ガスバリアフィルムは、透明ではあるが褐色を呈しており、可視光線を用いた膜厚モニター法でも有効である。また、この可視光線による膜厚モニター法で求めた薄膜の膜厚データをフィードバックし、ガスバリアフィルムの生産工程の管理に用いる方法や製造装置が知られている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】 上述のやや褐色を帯びている SiO_2 薄膜系ガスバリアフィルムの場合でも、 100Å 程度の膜厚変化では可視光線透過率の変化はごく小さく、膜厚測定の精度としては不十分で生産工程でのフィードバックの精度が上がらないという問題がある。また、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム等の無色透明の薄膜を用いたガスバリアフィルムや、最近提案されている酸化アルミニウム・酸化珪素系や酸化マグネシウム・酸化珪素系等の複合酸化物薄膜系ガスバリアフィルムでは、薄膜の膜厚による可視光線透過率の変化が小さく、従来の可視光線を用いた膜厚モニター法では薄膜の膜厚の制御は殆ど不可能な状態である。さらに、複

合酸化物をガスバリア薄膜としている場合には、従来のモニター法では組成の均一性についての情報は全く得られない。

【0004】 このように、無色透明の薄膜及び複合酸化物薄膜等を用いたガスバリアフィルムの生産工程においては有効な膜厚モニター法がないため、オンラインでの蒸着速度のコントロールが不可能であり、作製されたガスバリアフィルムの特性（酸素バリア性、ボイル特性をはじめとする各種の特性）の保証が出来ないという問題がある。

【0005】 本発明の目的は、無色透明の薄膜及び複合酸化物薄膜等を用いたガスバリアフィルムに対しても有効な膜厚モニター法を有するガスバリアフィルムの製造装置及び製造方法を提供することである。

【0006】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、本発明により上記目的が達成されることを見出した。即ち、本発明は、無機薄膜を形成する原子を励起状態とした後に放たれる当該薄膜組成の元素の特性X線の内、少なくとも一つの元素の特性X線強度を測定することにより当該薄膜の膜厚をモニターしながら、連続に走行するプラスチック基材上に無機薄膜を設けることを特徴とするガスバリアフィルムの製造方法であり、また、当該ガスバリアフィルムの製造装置である。

【0007】 本発明におけるプラスチック基材とは、有機高分子を溶融押出しし、必要に応じて、長手方向及び／又は幅方向に延伸、冷却、熱固定を施したプラスチックフィルムのことをいう。当該プラスチックフィルムは、その厚さが $5\sim 500\mu\text{m}$ であることが好ましく、さらに好ましくは $8\sim 200\mu\text{m}$ である。

【0008】 上記有機高分子としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレン-2,6-ナフタレート、ナイロン6、ナイロン4、ナイロン66、ナイロン12、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリビニルアルコール、全芳香族ポリアミド、ポリアミドイミド、ポリイミド、ポリエーテルイミド、ポリスルホン、ポリフェニレンスルフィド、ポリフェニレンオキシサイド等が挙げられる。また、これらの有機高分子は、他の有機高分子を少量共重合したり、ブレンドしたものでもよい。当該有機高分子には、公知の添加剤、例えば紫外線吸収剤、帯電防止剤、可塑剤、滑剤、着色剤等が添加されていてもよい。

【0009】 また、蒸着膜の密着力等を向上させる目的で、上記基材の少なくとも片面に、シランカップリング剤やプライマー（ポリエステル系、ポリウレタン系、アクリル系、シリコン系等）による処理、コロナ放電処理、低温プラズマ処理等の表面処理を施してもよいし、あるいは基材として一軸延伸されたプラスチックフィルムを用いてもよい。さらに、蒸着膜組成の安定化や密着力の向上のために、基材を蒸着中あるいは蒸着後に加熱

してもよい。

【0010】本発明で用いる無機薄膜は、ガスバリア性を有するものであれば特に制限はない。その材料としては、アルミニウム、ニッケル、クロム、鉄、コバルト、亜鉛、金、銀、銅等の金属；硅素、ゲルマニウム、炭素等の半導体；酸化アルミニウム、酸化硅素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン、酸化ホウ素、酸化ハフニウム、酸化バリウム等の酸化物；窒化アルミニウム、窒化ホウ素、窒化マグネシウム等の窒化物；硫化物；炭化物等が挙げられる。透明ガスバリア薄膜として好ましいのは、酸化アルミニウム、酸化硅素、酸化マグネシウム、酸化カルシウム、酸化ジルコニウム、酸化チタン等の酸化物や、それらに金属や半導体等を添加あるいは置換したもの、またはそれらの混合物等である。

【0011】無機薄膜の膜厚は、ガスバリアとして有用な厚さであれば特に制限はないが、好ましくは30～1000Å、さらに好ましくは70～8000Åである。また、色についても特に無色である必要はない。

【0012】本発明におけるガスバリアフィルムは、主としてプラスチック基材と無機薄膜よりなるものであるが、さらに、無機薄膜上に従来公知の接着剤を設け、その上にプラスチックフィルムを積層させたもの等でもよい。

【0013】使用される接着剤としては、例えば天然ゴム系、合成ゴム系、ポリエステル系、ポリウレタン系、アクリル系、シリコン系等やこれらの混合物等からなる接着剤が挙げられ、好ましくはポリウレタン、ポリエステル、ポリイソシアネート、またはこれらの混合物等からなる接着剤である。当該接着剤の膜厚は、好ましくは0.5～20μm、さらに好ましくは0.5～10μmである。

【0014】また、積層されるプラスチックフィルムとしては前述したもの等が挙げられ、当該フィルムの膜厚は、好ましくは5～500μm、さらに好ましくは8～300μmである。

【0015】本発明におけるガスバリアフィルムの製造方法としては、薄膜の膜厚をモニターする方法を除いて特に制限はないが、望ましくは真空蒸着法、スパッター法、CVD法等のドライプロセスでの形成法である。

【0016】例えば蒸着法とは、抵抗加熱、高周波誘導加熱、電子線やイオンビーム等のビーム加熱等により、ろつぽに入った材料を加熱、蒸発させて基材（プラスチックフィルム等）に付着させ、薄膜を得る方法である。その際、材料、目的等により加熱温度、加熱方法が異なり、酸化反応等を起こさせる反応性蒸着法も使用できる。

【0017】また、スパッター法とは、真空槽内に放電ガス（アルゴン等）を導入し、ターゲットと基材（プラスチックフィルム等）との間に高周波電圧あるいは直流

電圧を加えて放電ガスをプラズマ化し、ターゲットに衝突させることでターゲット材料を飛ばし、基板に付着させて薄膜を得る方法である。また、酸素等の反応ガスを導入して酸化反応を起こさせる反応性スパッター法を用いることもある。CVD法についても同様である。

【0018】本発明における無機薄膜の膜厚モニター法について、具体例を挙げて以下に説明する。

①まず、例えばW、Mo、Rh、Cr等をターゲットとしたX線管球から発生したX線をコリメーターで面積を制限し、励起源として無機薄膜に照射する。

【0019】このとき照射するX線のスポット径は、測定する面積及び要求されるフィードバックの精度によって規定され、特に限定されるものではないが、1～50mmが好ましい。また、無機薄膜を形成する原子を励起状態にする方法は特に制限されず、X線照射以外に、電子線照射、放射線照射、レーザー照射等が挙げられる。

【0020】②薄膜を形成する原子は、X線等を照射されて励起状態になり、その後基底状態に戻るときに各元素に固有の蛍光X線（特性X線）を放出する。この放出された特性X線を分光し、検出部で検出する。

【0021】この分光、検出部としては、グラフアイト、フッ化リチウム、塩化ナトリウム等の分光結晶や回折格子による回折現象を利用した分散型でも、測定X線のエネルギーに比例した出力をもつ検出器を使用する波高分析法による非分散型でもどちらでもよい。また、特性X線検出器としては、ガス増幅比例計数管、半導体検出器、シンチレーション検出器等を用いることができる。

【0022】ここで特性X線とは、各元素に固有な線スペクトル又はその一部によって構成されるX線であり、固有X線ともいう。この特性X線の波長としては、例えばCuのKα線（特性X線の一種で電子がL殻からK殻の空準位へ遷移する時に放出されるX線）は1.542Å、MoのKα線は0.710Åであり、また、Al、Si、Mg、CaのKα線の波長は、それぞれ8.339Å、7.126Å、9.889Å、3.360Åである。

【0023】上記のようにして得られた無機薄膜を形成する元素の特性X線強度は、薄膜の膜厚と相関関係があり、前もって膜厚既知のサンプルで特性X線強度を測定して作製した検量線から、膜厚測定が可能となる。即ち、薄膜中に含まれる元素の内の少なくとも1つの元素の特性X線強度を測定すればよい。また、2つ以上の構成元素の特性X線の強度比をとることによって、薄膜組成に関する情報も得られる。

【0024】③上記のようにプラスチック基材上への蒸着と同一工程で、薄膜の膜厚モニターを行いながら、その結果を蒸着条件にフィードバックする。

【0025】蒸着条件としては、電子銃（以下EB銃という）のエミッション電流、スキャンスピード、フィル

ム送り速度等が挙げられる。即ち、膜厚が増加しつつあるときには、蒸着条件として、例えばEBパワーを下げる。逆に膜厚が減少しつつあるときには、EBパワーを上げることにより膜厚のばらつきを抑え、膜厚を一定に保つことができる。また、2つ以上の元素の特性X線の強度比から薄膜組成に関するデータも得られるので、多元素蒸着等のように各々の組成へのフィードバックが行える作製法では、フィードバックすることにより組成比率も安定に保つことができる。

【0026】ここで、図1は本発明のガスバリアフィルム製造装置の一実施例を示す図であり、この図を用いて本発明のガスバリアフィルムの製造方法を説明する。るつば6に入った蒸着源材料10に、EB銃5から電子ビームを照射し、巻き出しロール1から送り出されたプラスチック基材4に蒸着源材料10を蒸着させる。これにより、プラスチック基材4上に無機薄膜16を形成させ、ガスバリアフィルム15が得られる。次に、励起用X線源11から発生させた励起用X線17をコリメーター14でその直径を制限しながら、ガスバリアフィルム15の無機薄膜16上に照射し、その時に放出される特性X線18の強度を特性X線検出器12で測定する。この得られたデータをパソコンに入れ、目標値との差をEB銃5のエミッション電流等へフィードバックしながらガスバリアフィルム15の作製を行う。

【0027】

【実施例】以下に実施例をあげて本発明を説明するが、本発明はこれらにより限定されるものではない。

【0028】また、下記実施例、比較例で作製されたガスバリアフィルムの取り出されたサンプルにおける、膜厚、酸素透過度の測定方法、及び組成分析の方法は以下のとおりである。

①膜厚（無機薄膜の膜厚）

蛍光X線分析装置（理学電機製、システム3270）を用い、測定を行った。X線の発生はロジウム管球を用い、50kV、50mAで行った。

②酸素透過度（ガスバリアフィルムの酸素透過度）

酸素透過率測定装置（モダンコントロールズ社製、OX-TRAN100）を用い、室温で測定した。

③組成分析（ICP原子吸光分析）

サンプルを燃焼、灰化後、炭酸ソーダに溶かし、溶液化後、高周波誘導結合プラズマ発光分析装置（島津製作所製、ICPS-2000型）を用い、定量した。

【0029】実施例1

蒸着源として3～5mm程度の大きさの粒子状の酸化アルミニウム（ Al_2O_3 、純度99.5%）を用い、電子ビーム蒸着法により12 μ m厚のポリエチレンテレフタレート（PET）フィルム（東洋紡績（株）製、E5100）上に、酸化アルミニウム薄膜の形成を行った。フィルム送り速度を約100m/min、EB銃のエミッション電流を1.2A付近とし、目標膜厚は500Åとした。膜

厚モニターとしてX線管から発生させた白色X線を、コリメーターで直径30mmに制限し、酸化アルミニウム薄膜に照射した。このとき、薄膜を形成するアルミニウム原子は励起状態となり、その後基底状態に戻るときに波長8.339Åの特性X線を放出した。この強度をシンチレーションカウンタで測定し、前もって用意していた検量線により自動的に膜厚値に換算できるようにした。この膜厚モニターからの出力をパソコンにいい、目標値との差をEB銃のエミッション電流等へフィードバックしながら、ガスバリアフィルムの作製を行った。このようにして作製されたガスバリアフィルムの蒸着開始位置から2000、4000、6000mのところのサンプルを切り出し、膜厚と酸素透過度を測定した。その結果を表1に示す。これからわかるように、膜厚が一定で、酸素バリア性が良好で、長さ方向に酸素バリア特性の均一な長尺透明ガスバリアフィルムが得られた。

【0030】

【表1】

実施例1

フィルム位置 (m)	膜 厚 (Å)	酸素透過度 (cc/m ² ·24hr.atm)
2000	500	3.5
4000	510	3.7
6000	490	3.5
8000	510	3.8
10000	500	3.6

【0031】比較例1

実施例1と同様にして電子ビーム蒸着法で酸化アルミニウム薄膜系ガスバリアフィルムを作製したが、特に膜厚のモニターは行わず、目標膜厚は500Åとした。実施例1と同様に蒸着開始位置から2000m毎にサンプリングして、膜厚及び酸素透過度を測定した。その結果を表2に示す。これからわかるように、このガスバリアフィルムは後ろの方の薄膜の膜厚が薄くなり、かつ酸素バリア性が劣るものになった。

【0032】

【表2】

7
比較例1

フィルム位置 (m)	膜 厚 (Å)	酸素透過度 (cc/m ² .24hr.atm)
2000	500	3.5
4000	420	3.6
6000	320	5.0
8000	220	8.0
10000	120	16

【0033】実施例2

蒸着源として3~5mm程度の大きさの粒子状の酸化マグネシウム(MgO, 純度99.5%)と酸化珪素(SiO₂, 純度99.9%)を用い、電子ビーム蒸着法で12μm厚のPETフィルム(東洋紡績(株)製、E5100)上に、酸化物薄膜の形成を行った。蒸着材料のMgOとSiO₂は別々のるつぼに入れた。膜厚モニターは、実施例1と同様に励起用X線を照射して、薄膜の特性X線を測定できるようになっている。ここでは、Mg(9.889Å)とSi(7.129Å)の特性X線を測定し、EB銃のエミッション電流にフィードバックを*

実施例2

フィルム位置 (m)	組成 (%)		膜 厚 (Å)	ボイル後の 酸素透過度 (cc/m ² .24hr.atm)
	MgO	SiO ₂		
1000	15	85	500	2.0
2000	14.5	85.5	510	2.4
3000	15	85	500	2.1
4000	15	85	500	2.5
5000	14.5	85.5	510	2.2
6000	15	85	500	2.4
7000	15	85	495	2.7
8000	15	85	500	2.2

【0036】比較例2

MgOとSiO₂を用い、実施例2と同様にしてMgO-SiO₂薄膜系ガスバリアフィルムを作製したが、膜厚モニターとしては可視光線透過率光学モニターを用い、目標膜厚は500Åとした。実施例2と同様にサンプリングして、組成分析、膜厚測定を行い、さらにボイ

*かけられるようにした。フィルム送り速度は約100m/minとし、加熱源として一台のEB銃を用い、MgOとSiO₂のそれぞれを時分割で加熱し、MgOとSiO₂の複合膜を作製した。その時のEB銃のエミッション電流を1.5A付近とし、MgOとSiO₂への加熱比を1:1とし、目標膜厚を500Åとした。このようにして作製されたガスバリアフィルムの蒸着開始位置から1000m毎にサンプリングし、組成分析(ICP原子吸光分析)と膜厚測定を行った。この結果を表3に示す。これからわかるように、組成、膜厚とも一定な長尺透明ガスバリアフィルムが得られた。

【0034】さらに、このPETフィルム上の複合薄膜に対し、厚さ40μmの未延伸ポリプロピレンフィルム(OPPフィルム)を、二液硬化型ポリウレタン系接着剤(厚さ3μm)を用いてドライラミネートし、包装用ガスバリアフィルムを得た。この包装用フィルムに対してボイル処理(80℃×30分)をした後、酸素透過度を測定した。この結果も表3に示す。これからわかるように、ボイル処理後の酸素バリア性が良好で、長さ方向に酸素バリア特性の均一な長尺透明ガスバリアフィルムが得られた。

【0035】

【表3】

ル処理後の酸素透過度を測定した。その結果を表4に示す。これからわかるように、このガスバリアフィルムは後ろの方の組成のずれが大きくなり、また、ボイル後の酸素バリア性は不十分なものになった。

【0037】

【表4】

比較例 2

フィルム位置 (m)	組成 (%)		膜 厚 (Å)	ボイル後の 酸素透過度 (cc/m ² .24hr.atm)
	MgO	SiO ₂		
1000	15	85	500	1.0
2000	13	87	470	1.2
3000	10	90	400	2
4000	8	92	350	6
5000	5	95	280	8
6000	4	96	200	10
7000	4	96	185	10
8000	3	97	150	15

【0038】

【発明の効果】本発明のガスバリアフィルムの製造方法又は製造装置によれば、無色透明の薄膜及び複合酸化物薄膜等を用いたガスバリアフィルムに対しても膜厚がモニターでき、そのため長さ方向に均一な特性を有するガスバリアフィルムを作製することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明のガスバリアフィルム製造装置の一実施例の概略図である。

【図2】本発明の薄膜膜厚モニター部分の拡大図である。

【符号の説明】

- 1 巻き出しロール
- 2 巻き取りロール
- 3 チルロール

4 プラスチック基材

5 電子銃 (EB銃)

6 るつぼ

7 二次電子トラップ

8 排気系

9 防着板

10 蒸着源材料

11 励起用X線源

12 特性X線検出器

13 シャッター

14 コリメーター

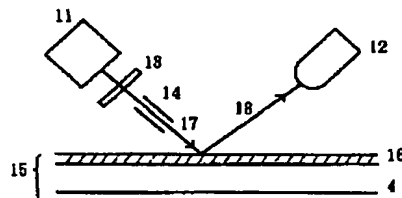
30 15 ガスバリアフィルム

16 無機薄膜

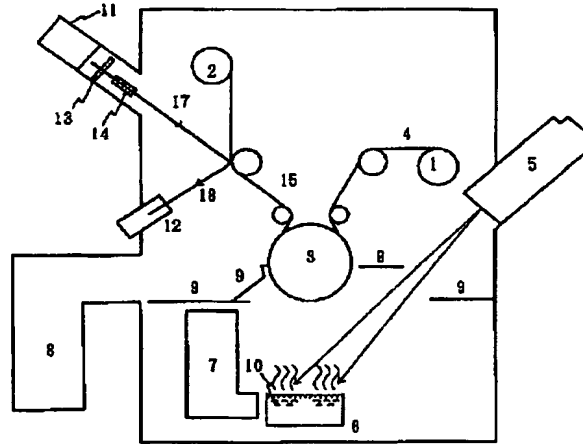
17 励起用X線

18 特性X線

【図2】



【図1】



- | | |
|-------------|--------------|
| 1 巻き出しロール | 10 蒸着源材料 |
| 2 巻き取りロール | 11 励起用X線源 |
| 3 チルロール | 12 特性X線検出器 |
| 4 プラスチック基材 | 13 シャッター |
| 5 電子銃 (EB銃) | 14 コリメーター |
| 6 るつぼ | 15 ガスバリアフィルム |
| 7 二次電子トラップ | 17 励起用X線 |
| 8 排気系 | 18 特性X線 |
| 9 防着板 | |

フロントページの続き

(72)発明者 小谷 徹
滋賀県大津市堅田二丁目1-1 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(72)発明者 宇野 利夫
滋賀県大津市堅田二丁目1-1 東洋紡績
株式会社総合研究所内

(72)発明者 山田 陽三
滋賀県大津市堅田二丁目1-1 東洋紡績
株式会社総合研究所内